

# **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : **05-125194**

(43)Date of publication of application : **21.05.1993**

(51)Int.Cl. **C08G 81/00**

**C08F293/00**

(21)Application number : **03-075940** (71)Applicant : **MITSUBISHI**

**PETROCHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **02.02.1991** (72)Inventor : **TOMITA MASAYUKI**

**ASADA TOSHIO**

**ARITOMI MITSUTOSHI**

(54) **METHOD FOR PRODUCING COPOLYMER**

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a copolymer useful as a modifier for resin, having a controlled molecular weight (distribution) by a simple process by reacting a specific modified olefin resin with a specific metal end living polymer.

CONSTITUTION: (B) An end metal-bonded polymer obtained by subjecting at least one living anionic polymerizable monomer (vinyl compound, cyclic organosiloxanes, etc.) to living anion polymerization by using a metal-containing polymerization catalyst (preferably organic alkali metal and alkali metal) is reacted with (A) a modified olefin resin into which a carboxylic acid derivative or an epoxy group in a solvent (the solvent used in the production of the component B is successively used) in an inert gas atmosphere at -100 to 200°C, preferably -90 to 180°C, especially -80 to 150°C to produce the objective copolymer. The method for the production can prepare the copolymer having high block ratio (efficiency) and graft ratio (efficiency) and regulated molecular weight (distribution) by a simple operation.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-125194

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 08 G 81/00  
C 08 F 293/00

識別記号

NUV  
MRK

府内整理番号

7142-4 J  
7142-4 J

F I

技術表示箇所

(54)【発明の名称】 共重合体の製造法

(57)【要約】

【構成】 下記の(イ)および(ロ)を溶媒中で反応させることからなる、共重合体の製造法。

(イ) カルボン酸誘導体もしくはエポキシ基を導入した、変性オレフィン樹脂。

(ロ) 金属含有アニオン重合触媒によってアニオン重合性モノマーの少なくとも一種を重合させてなる、末端金属結合重合体。

【効果】 本発明によれば、複雑な操作および反応を含む後処理を必要とすることなく、ブロック率もしくはグラフト率、ブロック効率もしくはグラフト効率とも高く、しかもポリオレフィンとしての特性を失うことなく、分子量および分子量分布の制御された共重合体を得ることができる。本発明による共重合体は、それ自体が優れた物性を有する熱可塑性樹脂であると同時に、優れた樹脂改質剤および樹脂用相溶化剤である。

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 富田 雅之

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 浅田 利雄

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 有富 充利

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の(イ)および(ロ)を溶媒中で反応させることを特徴とする、共重合体の製造法。

(イ) カルボン酸誘導体基もしくはエポキシ基を導入した、変性オレフィン樹脂、

(ロ) 金属含有アニオン重合触媒によってアニオン重合性モノマーの少なくとも一種を重合させてなる、末端金属結合重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の背景】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定の変性オレフィン樹脂から誘導された成分と、特定のリビングアニオン重合性モノマーからなるポリマーから誘導された成分とを含有する共重合体の製造法に関する。この共重合体は、それ自体が優れた物性を有する熱可塑性樹脂であるとともに、樹脂用改質剤および樹脂用相溶化剤として特に有用である。

## 【0002】

【従来の技術】ポリオレフィンへラジカル重合性モノマーをグラフト重合させる技術は古くから数多く試みられており、例えば特開昭49-55790号、同50-32287号公報等が知られている。

【0003】しかし、一般にラジカルグラフト重合法はグラフト率やグラフト効率が十分に高くななく、多くの場合有機過酸化物などのラジカル重合開始剤が使用されるので、グラフトされるべき幹ポリマーの分子切断や架橋反応が生じやすく、目的のグラフト共重合体を効率よく得るのが困難である。

【0004】一方、 $\alpha$ -オレフィンのリビング重合能を有する特定のバナジウム系チーグラー・ナッタ型触媒を用い、そのリビングポリオレフィンの活性末端にラジカル基を形成させてメチルメタクリレートを重合させることにより $\alpha$ -オレフィンとメチルメタクリレートのブロック共重合体を製造する方法(Makromol. Chem. 186, 1, 1985)、また同じくそのリビングポリオレフィンの活性末端へハロゲンを付加し、このものとリビングポリスチリルリチウムとのカップリング反応により $\alpha$ -オレフィンとスチレンのブロック共重合体を得る方法(C. C. Price編 "Coordination Polymerization", Plenum Pub. New York, 1983, P. 246)がある。

【0005】しかし、これらの方法は、特定の特殊なチーグラー・ナッタ型触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを重合させるものであるため、製造されるポリオレフィンの連鎖ブロック部分はポリマー構造が特殊化されてしまう。従って、これらの方法により得られるブロック共重合体の用途は限られたものになるのが避け難い。

【0006】さらに、上記と類似した方法として、いわゆるカミンスキ型チーグラー・ナッタ型触媒で得られるポリオレフィンの末端二重結合へハロゲンを付加さ

せ、それとリビングポリスチリルリチウムとのカップリング反応により $\alpha$ -オレフィンとスチレンとのブロック共重合体を得る方法(特開昭62-158709号公報)がある。しかし、前出の方法もそうであるが、ハロゲンとのカップリング反応を利用する場合、共重合体中に未反応のハロゲンがどうしても残存してしまい、共重合体の劣化、変色などが避け難い。

【0007】また、アニオン重合活性点とチーグラー・ナッタ型重合活性点とのいわゆる活性点変換法により、ポリオレフィンとポリスチレン、ポリブタジエンとのブロック共重合体を得る方法(特開昭60-20918号公報、Eur. Polym. J. 17, 1175, 1981, Makromol. Chem. 181, 1815, 1980)がある。

【0008】しかし、これらの方法は、活性点変換効率が低いことによる触媒活性の低下およびブロック効率の低下、また目的とする制御された分子量を有する共重合体を得ることが難しいこと、などの種々の問題点を有している。

## 【0009】【発明の概要】

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問題点に解決を与えることを目的とするものであって、特定の官能基を導入した変性オレフィン樹脂とアニオン重合性モノマーを重合させてなる末端金属結合重合体とを反応させて共重合体を得ることによって、この目的を達成しようとするものである。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

＜要旨＞本発明による共重合体の製造法は、下記の

(イ) および(ロ)を溶媒中で反応させること、を特徴とするものである。

(イ) カルボン酸誘導体基もしくはエポキシ基を導入した、変性オレフィン樹脂、(ロ) 金属含有アニオン重合触媒によってアニオン重合性モノマーの少なくとも一種を重合させてなる、末端金属結合重合体。

＜効果＞本発明による共重合体はオレフィン重合体からなる「幹」重合体に予め形成させた「枝」重合体を結合させることによって製造するものであるところ、幹重合体としてカルボン酸誘導体基ないしエポキシ基を有するものを使用し、オレフィン重合体に対する変性剤としての枝重合体として金属末端リビングポリマーを使用することによって、複雑な操作および反応を含む後処理を必要とすることなく、ブロック率もしくはグラフト率、ブロック効率もしくはグラフト効率とも高く、しかもポリオレフィンとしての特性を失うことなく、分子量および分子量分布の制御されたものとして得ることができる。

【0012】この共重合体は、組成を自由に制御でき、それ自体が優れた物性を有する熱可塑性樹脂であるとともに、優れた樹脂用改質剤および樹脂用相溶化剤である。特に、この共重合体は、無極性で接着性、印刷性、

塗装性などに劣るポリオレフィンの接着性、印刷性、塗装性などを改良したものとして、有用であり、またポリオレフィンと各種の樹脂混合物との相溶化剤として界面強度の向上などに大きく寄与する。

【0013】[発明の具体的説明]

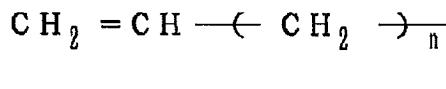
<変性オレフィン樹脂>

(1) 変性すべきオレフィン重合体

本発明で使用する変性オレフィン樹脂は、グラフト共重合体の「幹」重合体となるところ、そこへ枝重合体としての金属末端リビングポリマーと反応させるための部位としてカルボン酸誘導体基またはエポキシ基を有するものである。

【0014】幹重合体中のこれらの活性基は、当該オレフィン重合体を製造する過程において導入してもよく、たとえばこれらの活性基を有する単量体の共重合によって直ちに変性オレフィン樹脂を得るようにしてもよい。

【0015】一方、幹重合体としての変性オレフィン樹脂は、基材としてのオレフィン樹脂を汎用重合技術によって製造してから事後的に変性基を導入する場合は、従来技術の前記の問題点は充分に解決されている。事後的に変性基を導入する手段は、合目的的な任意のものでありうるが、変性基導入剤との反応が容易である受容基を基材オレフィン樹脂を持たせておいて、そこに変性基導入剤を反応させることが好ましい。特殊な重合手段を必要とせずに導入することができる受容基は、たとえばエチレン性不飽和結合である。オレフィン重合体中のこのエチレン性不飽和結合は、所望変性基を有するエチレン性不飽和単量体とのグラフト共重合によって、あるいは



(ここで、nは1~10の整数を示し、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>はそれぞれHまたは炭素数8以下のアルキル基を示す)、たとえば(i)鎖状1,4-ジエン類、たとえば1,4-ヘキサジエン、2-メチル-1,4-ヘキサジエン等、(ii)鎖状1,5-ジエン類、たとえば1,5-ヘプタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン等、(iii)鎖状1,6-ジエン類、たとえば1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン等、(iv)鎖状1,7-ジエン類、たとえば1,7-ノナジエン、7-メチル-1,7-ノナジエン等、(v)鎖状1,8-ジエン類、たとえば1,8-デカジエン、8-メチル-1,8-デカジエン、の1種または2種以上との単独重合体または共重合体である。

【0019】このオレフィン重合体の物性を主として規制するものは上記のモノオレフィンであるが、その観点から好ましいモノオレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペ

所望変性基を有する化合物のそこへのマイケル型付加によって、変性基を導入することに役立つし、またそれを酸化してエポキシ基に変換させることによって、エポキシ基をオレフィン重合体に持たせることに役立つ。

【0016】このようなエチレン性不飽和結合は、少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を持つ単量体を共重合させる方法によるか、あるいはチーグラー・触媒の遷移金属成分として遷移金属のメタロセン化合物を使用する所謂カミンスキーカー触媒を使用する方法によって、あるいはその他の合目的的な方法によって、オレフィン重合体中に導入することができる。

【0017】カルボン酸誘導体基またはエポキシ基を導入して変性すべきα-オレフィン重合体は、下記のα-オレフィン、たとえば、(i)モノオレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、アリルシクロヘキサン、アリルシクロヘキサン、アリルベンゼン、3-シクロヘキシル-1-ブテン、ビニルシクロプロパン、ビニルシクロヘキサン、2-ビニルシクロ[2,2,1]-ヘプタン、などの1種または2種以上と、必要に応じて(ロ)たとえば下記の式(I)で表わされる鎖状非共役ジエン

【0018】

【化1】



テノ、3-メチル-1-ヘキセンである。特にエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテンおよび4-メチル-1-ペンテンが好ましい。これらのα-オレフィンは一種でもよく、また、二種以上用いてもさしつかえない。特に、α-オレフィンが1-ヘキセンのときは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンのうち少なくとも一種との併用が好ましい。

【0020】変性すべきオレフィン重合体は、上記のようなα-オレフィンを重合させれば得られるが、重合方法ないし触媒は任意であって、合目的的な任意のものでありうる。

【0021】不飽和結合を有するオレフィン重合体を得る場合は、上記のジオレフィン等を使用することの外に、チーグラー触媒の遷移金属成分として遷移金属のメタロセン化合物を使用してなる所謂カミンスキーカー触媒によってモノオレフィンを重合させる方法がありうる。一般に、カミンスキーカー触媒によれば、末端が不飽和のオレ

フィン重合体が得られるからである。

【0022】カミンスキー触媒は公知であって、その詳細は、たとえば特開昭58-19309号、特開昭61-130314号公報等に示されている。

【0023】(2) カルボン酸誘導体基の導入  
カルボン酸誘導体基の導入といつても、カルボン酸誘導体基を既に有するものとして変性オレフィン樹脂を得てもよいことは前記したところである。ここで、「カルボン酸誘導体基」とは、カルボキシル基の機能的誘導体を意味するものであって、具体的にはたとえばエステル、酸無水物、アミドまたはイミド等を示す。カルボン酸基そのものでは、カルボン酸のプロトンが末端金属結合重合体と反応してしまう。

【0024】カルボン酸誘導体基を $\alpha$ -オレフィン重合体に導入する手法は特に限定されないが、不飽和カルボン酸誘導体をラジカル反応等で $\alpha$ -オレフィン重合体に付加させる方法、不飽和カルボン酸誘導体を直接 $\alpha$ -オレフィンと共に重合させる方法等が好ましい。

【0025】不飽和カルボン酸誘導体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、スマール酸、ハイミック酸、クロトン酸、メサコン酸、ソルビン酸、10-ウンデセン酸のエステル、酸無水物、アミド、イミド等である。これらは、2種以上併用することもできる。

【0026】(3) エポキシ基の導入

エポキシ基の導入も、変性オレフィン樹脂をエポキシ基を既に有するオレフィン重合体として得る場合を含むことは前記した通りである。

【0027】上述の $\alpha$ -オレフィン重合体にエポキシ基を導入する手法も特に限定されないが、オレフィン樹脂中へ導入した不飽和結合の酸化による方法、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物との共重合(グラフトを含む)による方法、オレフィン樹脂中の不飽和結合に対する付加反応によってエポキシ基を導入する方法等がある。

【0028】オレフィン樹脂中へ導入した不飽和結合の酸化による方法の例としては、(イ)過ギ酸、過酢酸、過安息香酸などの過酸による酸化、(ロ)マンガンポルフィリン錯体などの金属ポルフィリン錯体の存在下または非存在下での次亜塩素ナトリウムなどによる酸化、

(ハ)バナジウム、タンゲステン、モリブデン化合物などの触媒の存在下または不存在下での過酸化水素、ヒドロ過酸化物などによる酸化、(ニ)アルカリ性過酸化水素による酸化、(ホ)酢酸/次亜塩素酸t-ブチル系での付加物のアルカリによる中和、などの方法がある。

【0029】エポキシ基を持つエチレン性不飽和化合物の例としては、グリシルメタクリレートを代表的なものとして挙げることができる。エポキシ基導入のためのエポキシ基含有化合物の他的一群は、オレフィン性不飽和結合に対する付加反応、特にマイケル型付加反応、を

行うべき活性水素を有するものであって、具体例としては、チオグリシドール、チオグリコール酸グリシジルなどのチオール化合物などが挙げられる。

【0030】(4) 変性基の賦在量

変性オレフィン樹脂中のカルボン酸誘導体基またはエポキシ基の賦在量は、これらの変性基を有するモノオレフィン単量体が共単量体として共重合したものとしたときの共重合体中の当該単量体のモル分率として0.005~50モル%程度、好ましくは0.01~40モル%程度、であることが普通である。

【0031】<末端金属結合重合体>末端金属結合重合体は、金属含有アニオン重合触媒でアニオン重合性モノマーを重合させて、該触媒由来の金属を末端に有する末端金属結合重合体である。この重合は、リビングアニオン重合と呼ばれる。

【0032】まず、リビングアニオン重合の金属含有開始剤としては、公知のものが使用できる。たとえば、

(イ) 有機アルカリ金属、たとえばn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、エチルリチウム、ベンジルリチウム、アリルリチウム、フェニルリチウム、フェニルナトリウム、 $\alpha$ -メチルスチレン四量体ジアニオン-Na、Na-ナフタリン、Na-ビフェニル、Na-アントラセン、および $\alpha$ -メチルスチレン二量体ジアニオン-K、(ロ)アルカリ金属アルコキシド(フェノキシドを含む)、たとえばtert-ブトキシカリウム、tert-ブトキシナトリウム、およびtert-ブトキシリチウム、(ハ)アルカリ金属、たとえばリチウム、ナトリウムおよびカリウム、(ニ)有機アルカリ土類金属およびアルカリ土類金属アルコキシド、(ホ)アルカリ土類金属、および

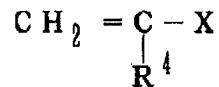
(ヘ)これらの金属の金属-窒素結合を有する化合物、などである。特に好ましいのは、有機アルカリ金属およびアルカリ金属である。

【0033】アニオン重合性モノマーとしては周知のものが使用されるが、具体的には、たとえば下記のものがある。

【0034】(i) 一般式

【0035】

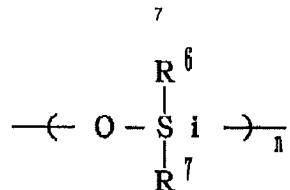
【化2】



(R<sup>4</sup>は水素、炭素数1~8個のアルキルまたは塩素であり、Xは塩素、フェニル基、置換フェニル基、-CH=CHR<sup>5</sup>、-CN、-CO-OR<sup>5</sup>、-CO-R<sup>5</sup>、-SIR<sup>5</sup><sub>3</sub>、-SI(OR<sup>5</sup>)<sub>3</sub>(R<sup>5</sup>は水素、炭素数1~8個のアルキルまたはフェニル基)で表わされるビニル性化合物、(ii) 一般式

【0036】

【化3】



(R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は炭素数1～8個のアルキル、フェニル基、n=3または4)で表わされる環状オルガノシロキサン類、(iii)アルキルまたはフェニルイソシアネート類、(iv)1,2-エポキシアルカン類、(v)環状ラクトン類。

【0037】具体的にアニオン重合性モノマーの例を挙げれば、下記の通りである。(イ)スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、(o, m, p)-メチルスチレン、(o, m, p)-クロルスチレン、(m, p)-ジビニルベンゼン、(m, p)-ジイソプロペニルベンゼン、(m, p)-ビニルイソプロペニルベンゼン、ビニルナフタレン、アセナフタレン、(ロ)ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチルブタジエン、1,3-ヘプタジエン、2-シアノブタジエン、2-クロロブタジエン、2-フェニルブタジエン、(ハ)ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、アクリロニトリル、 $\alpha$ -メタクリロニトリル、 $\alpha$ -エタクリロニトリル、 $\alpha$ -オクチルアクリロニトリル、(ホ)N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジオクチルアクリルアミド、N-メチル-N-エチルアクリルアミド、(ヘ)メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-メチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、メチルメタクリレート、メチルエタクリレート、エチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、(ト)2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、(チ)エチルビニルケトン、t-ブチルビニルケトン、(リ)N-ビニルカルバゾール、(ヌ)トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリ(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン、トリアセトキシビニルシラン、トリメチルビニルシラン、トリブチルビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、2,4,6-トリメチル-2,4,6-トリフェニルシクロトリシロキサン、トリメチルトリエチルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラエチルシクロトリシロキサン、トリメチルトリビニルシクロトリシロキサン、(ル)エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、イソブチルイソシアネート、アミルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、アリルイソシアネート、トリルイソシアネート、p-メトキシフェニルイソシアネート、(ヲ)エチ

レンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシオクタン、2-フェニル-1,2-エポキシエタン、4-フェニル-1,2-エポキシブタン、および(ワ)ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン。

【0038】これらのアニオン重合性モノマーは単独でまたは2成分以上を混合してあるいは逐次的に使用することもできる。すなわち、このリビングポリマーは単独、ランダムおよびブロック重合鎖であってもよい。

【0039】アニオン重合性モノマーの重合は-100℃以上200℃以下、好ましくは-90℃以上180℃以下、特に好ましくは-80℃以上150℃以下、の温度で常圧下、減圧下または加圧下で行うことができる。

【0040】上記重合において使用することができる溶媒としては、たとえば、脂肪族炭化水素としてn-ヘキサン、n-ヘプタン、脂環式炭化水素としてシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、芳香族炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン(o-、m-、p-)、非プロトン性極性溶媒としてテトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルエーテル、ピリジン、ジグリムなどを使用できる。これらの溶媒は、単独でも混合物でもよい。

【0041】<共重合>本発明の共重合体の製造は、カルボン酸誘導体基もしくはエポキシ基含有変性重合体と末端金属重合体との反応により行なうことができる。この反応は、カルボン酸誘導体基もしくはエポキシ基含有変性重合体の溶液または懸濁液と末端金属重合体の好ましくは溶液を、不活性ガス雰囲気中、たとえば窒素ガス雰囲気中で、-100℃以上200℃以下、好ましくは-90℃以上180℃以下、特に好ましくは-80℃以上150℃以下、で行なうことができる。

【0042】溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペնタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物等を用いることができる。末端金属重合体製造時に使用したものを引きつづいて使用することが好ましい。このようにして得られた本発明の共重合体は、公知の方法に従って適当な後処理に付すこともできる。

【0043】

【実施例】

【参考例-1】プロピレンと7-メチル-1,6-オクタジエンとのランダム共重合体樹脂(7-メチル-1,6-オクタジエン含量2.4モル%、JIS-K-6758に準拠して測定したメルトフローレート(MFR)2.8g/10分)10gとグリジルメタクリレート10gとをクロロベンゼン200mlに加え、110℃に加熱攪拌してこれらを溶解させた。この溶液にクロロベンゼン30mlに溶解したベンゾイルパーオキサイド3gを2時間かけて滴下し、110℃で3時間反応を行なった。得られた反応物を大量の冷アセトンに注いで重合体を析出させて、濾別洗浄し、続いて減圧乾燥させること

により、グラフト変性共重合体を得た。このグラフト変性重合体のグリシジルメタクリレート含量はNMR分光法により5.6重量%、MFRは0.24g/10分であった（樹脂A）。

【0044】<参考例-2>攪拌および温度制御装置のついた内容積1.0リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したトルエン500ミリリットル、ジエチルアルミニウムクロライド3.14グラム、事前に室温、窒素下で混合した10-ウンデセン酸2.6-ジメチルフェニルエステル18.72グラムとジエチルアルミニウムクロライド7.84グラム、丸紅ソルベイ社製T1C13触媒1.00グラムを導入し、水素150ミリリットルを導入後、プロピレン圧力0.2kg/cm<sup>2</sup> G、65℃で2時間重合を行なった。重合終了後、重合溶液を3リットルのメタノール中に抜出し、重合体を濾別し乾燥させたところ、62.85グラムの樹脂が回収された。この樹脂のMFRは23.04g/10分であり、エステル含量は赤外分光法より3.1モル%であった（樹脂B）。

【0045】<参考例-3>攪拌および温度制御装置のついた内容積1.0リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したトルエン400ミリリットル、メチルアルモキサン580ミリグラムおよびエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライドを0.418ミリグラム（0.001ミリモル）を導入し、プロピレン圧力7kg/cm<sup>2</sup> G、40℃で4時間重合を行なった。重合終了後、重合溶液を3リットルのメタノール中に抜き出し、重合体を濾別し乾燥させたところ、180グラムの樹脂が回収された。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定の結果、このものは数平均分子量（Mn）18.7×10<sup>3</sup>、分子量分布

(Mw/Mn) 1.99のものであった。J E O L, FX-200により<sup>13</sup>C-NMRを測定した結果、トリアッドの[mm]分率は0.888であり、片側末端は全てビニリデン結合であった（1000炭素原子当り0.79個）。

【0046】乾燥した300mlフラスコにおいて、この樹脂5gを100℃でキシレン100ml中に溶解させた。この溶液に、メタクロロ過安息香酸0.8gをキシレン40mlに溶解させた溶液を1時間かけて滴下し、100℃で3時間反応を行なった。その後、このポリマー溶液を多量の冷メタノール中に注いでポリマーを析出させ、濾別洗浄したのち、次いで減圧乾燥することにより変性重合体を得た。

【0047】NMR分光法により重合体中にエポキシ基が導入されたことが確認され、末端オレフィン性不飽和結合のエポキシ基への転化率は71%であることが判った（樹脂C）。

【0048】<実施例-1>十分に洗浄、乾燥した300mlフラスコを窒素置換し、そのフラスコにデカヒドロ

ナフタレン200mlを加え、その後、テトラメチルエチレンジアミン0.37g、スチレン40gを加えて十分に攪拌した後、n-ブチルリチウムを2.4ミリモルを加えて、室温で1時間重合させた。得られたポリマーの数平均分子量は16400、分子量分布は1.28であった。十分に洗浄、乾燥した300mlフラスコを窒素置換し、デカヒドロナフタレン50mlと樹脂A2gを加え、105℃に昇温して攪拌した。その後、前述のポリスチレンリチウムの溶液を窒素にて圧入し、105℃で1時間反応させた。反応溶液をn-ヘプタン2リットルに加え、1時間攪拌した後、吸引濾過にてポリマーを回収し、乾燥させた。

【0049】このポリマーについて2-ブタノンにて8時間ソックスレー抽出を行なった結果、5.07gのポリマーが得られた。このポリマーを赤外分光法で分析した結果、プロピレンとスチレンの吸収が認められ、この分析よりスチレン含量は60.6重量%であった。

【0050】<実施例-2>十分に洗浄、乾燥した300mlフラスコを窒素置換し、そのフラスコにデカヒドロナフタレン100mlを加え、その後、テトラメチルエチレンジアミン0.74g、スチレン20gを加えて十分に攪拌した後、n-ブチルリチウムを4.8ミリモルを加えて、室温で30分間重合させた。得られたポリマーの数平均分子量は4290、分子量分布は1.43であった。十分に洗浄、乾燥した300mlフラスコを窒素置換し、デカヒドロナフタレン50mlと樹脂A2gを加え、105℃に昇温して攪拌した。その後、前述のポリスチレンリチウムの溶液を窒素にて圧入し、105℃で1時間反応させた。反応溶液をn-ヘプタン2リットルに加え、1時間攪拌した後、吸引濾過にてポリマーを回収し、乾燥させた。

【0051】このポリマーについて2-ブタノンにて8時間ソックスレー抽出を行なった結果、2.90gのポリマーが得られた。このポリマーを赤外分光法で分析した結果、プロピレンとスチレンの吸収が認められ、この分析よりスチレン含量は31.0重量%であった。

【0052】<実施例-3>十分に洗浄、乾燥した300mlフラスコを窒素置換し、そのフラスコにデカヒドロナフタレン220mlを加え、その後、テトラメチルエチレンジアミン2.18g、スチレン62.5gを加えて十分に攪拌した後、n-ブチルリチウムを4.46ミリモルを加えて、室温で1時間重合させた。得られたポリマーの数平均分子量は15900、分子量分布は1.14であった。十分に洗浄、乾燥した300mlフラスコを窒素置換し、デカヒドロナフタレン50mlと樹脂B1.0gを加え、105℃に昇温して攪拌した。その後、前述のポリスチレンリチウムの溶液を窒素にて圧入し、105℃で1時間反応させた。反応溶液をn-ヘプタン2リットルに加え、1時間攪拌した後、吸引濾過にてポリマーを回収し、乾燥させた。

【0053】このポリマーについて2-ブタノンにて8時間ソックスレー抽出を行なった結果、2.23gのポリマーが得られた。このポリマーを赤外分光法で分析した結果、プロピレンとスチレンの吸収が認められ、この分析よりスチレン含量は55.2重量%であった。

【0054】<実施例-4>十分に洗浄、乾燥した300mlフラスコを窒素置換し、そのフラスコにデカヒドロナフタレン100mlを加え、その後、テトラメチルエチレンジアミン0.69g、スチレン20gを加えて十分に攪拌した後、n-ブチルリチウムを5.0ミリモルを加えて、室温で1時間重合させた。得られたポリマーの数平均分子量は4020、分子量分布は1.16であった。十分に洗浄、乾燥した300mlフラスコを窒素置換し、デカヒドロナフタレン50mlと樹脂C8gを加え、105℃に昇温して攪拌した。その後、前述のポリスチレンリチウムの溶液を窒素にて圧入し、105℃で1時間反応させた。反応溶液をn-ヘプタン2リットルに加え、1時間攪拌した後、吸引濾過にてポリマーを回収し、乾燥させた。

【0055】このポリマーについて2-ブタノンにて8時間ソックスレー抽出を行なった結果、8.94gのポリマーが得られた。このポリマーを赤外分光法で分析した結果、プロピレンとスチレンの吸収が認められ、この分析よりスチレン含量は10.5重量%であった。

## 【0056】

【発明の効果】本発明による共重合体はオレフィン重合体からなる「幹」重合体に予め形成させた「枝」重合体を結合させることによって製造するものであるところ、幹重合体としてカルボン酸誘導体基ないしエポキシ基を有するものを使用し、オレフィン重合体に対する変性剤としての枝重合体として金属末端リビングポリマーを使用することによって、複雑な操作および反応を含む後処理を必要とすることなく、ブロック率もしくはグラフト効率、ブロック効率もしくはグラフト効率とも高く、しかもポリオレフィンとしての特性を失うことなく、分子量および分子量分布の制御されたものとして得ることができることは、「課題を解決するための手段」の項において前記したところである。